

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-022809

(43)Date of publication of application : 24.01.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/60  
C07C291/04  
H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-208188

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 09.07.2001

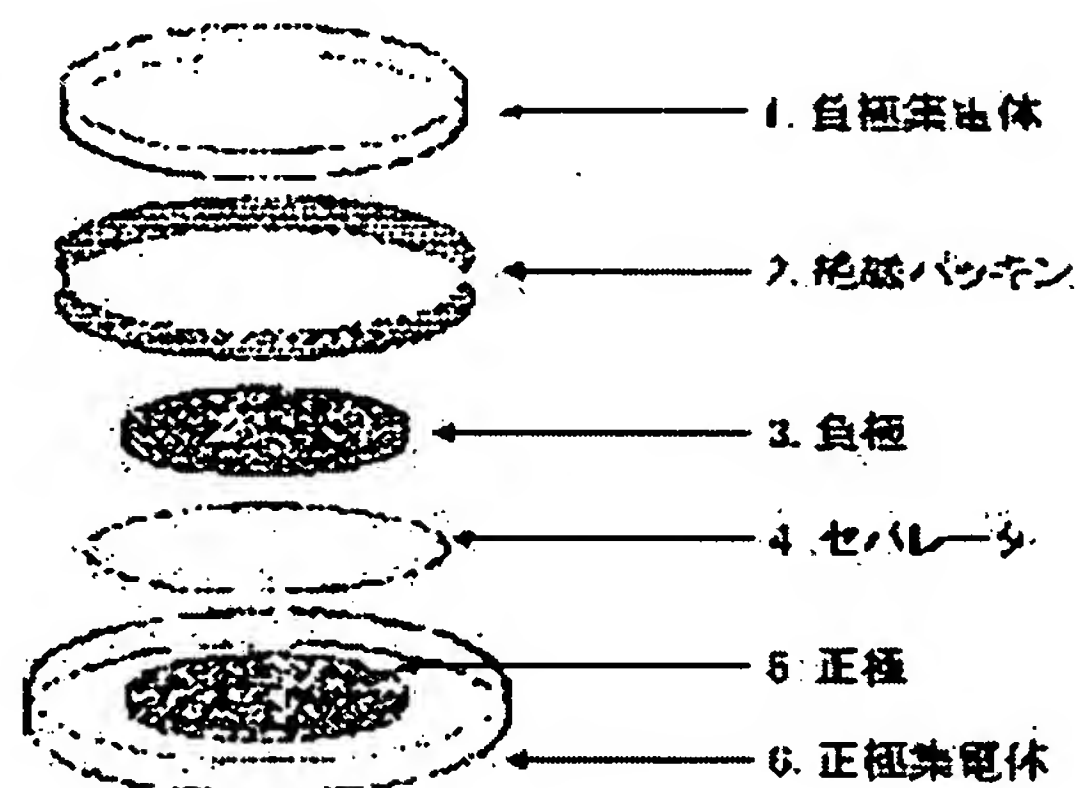
(72)Inventor : MORIOKA YUKIKO  
SATO MASAHARU  
IWASA SHIGEYUKI  
SAKAUCHI YUTAKA  
NAKAHARA KENTARO

## (54) BATTERY AND ELECTRODE FOR BATTERY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery having high energy density, high capacity, light weight, and high stability.

SOLUTION: In the battery, comprising at least a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte, as an active material of at least one electrode of the positive electrode and the negative electrode, a nitroxyl radical compound is contained, in at least a starting material participating in electron transfer in discharge reaction or a reaction product.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号 ☒  
特開2003-22809  
(P2003-22809A)

(43) 公開日 平成15年1月24日 (2003.1.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/60		H 0 1 M 4/60	4 H 0 0 6
C 0 7 C 291/04		C 0 7 C 291/04	5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
	10/40		D
		10/40	Z
		審査請求 未請求 請求項の数8	OL (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-208188(P2001-208188)

(22) 出願日 平成13年7月9日 (2001.7.9)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 森岡 由紀子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 佐藤 正春

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

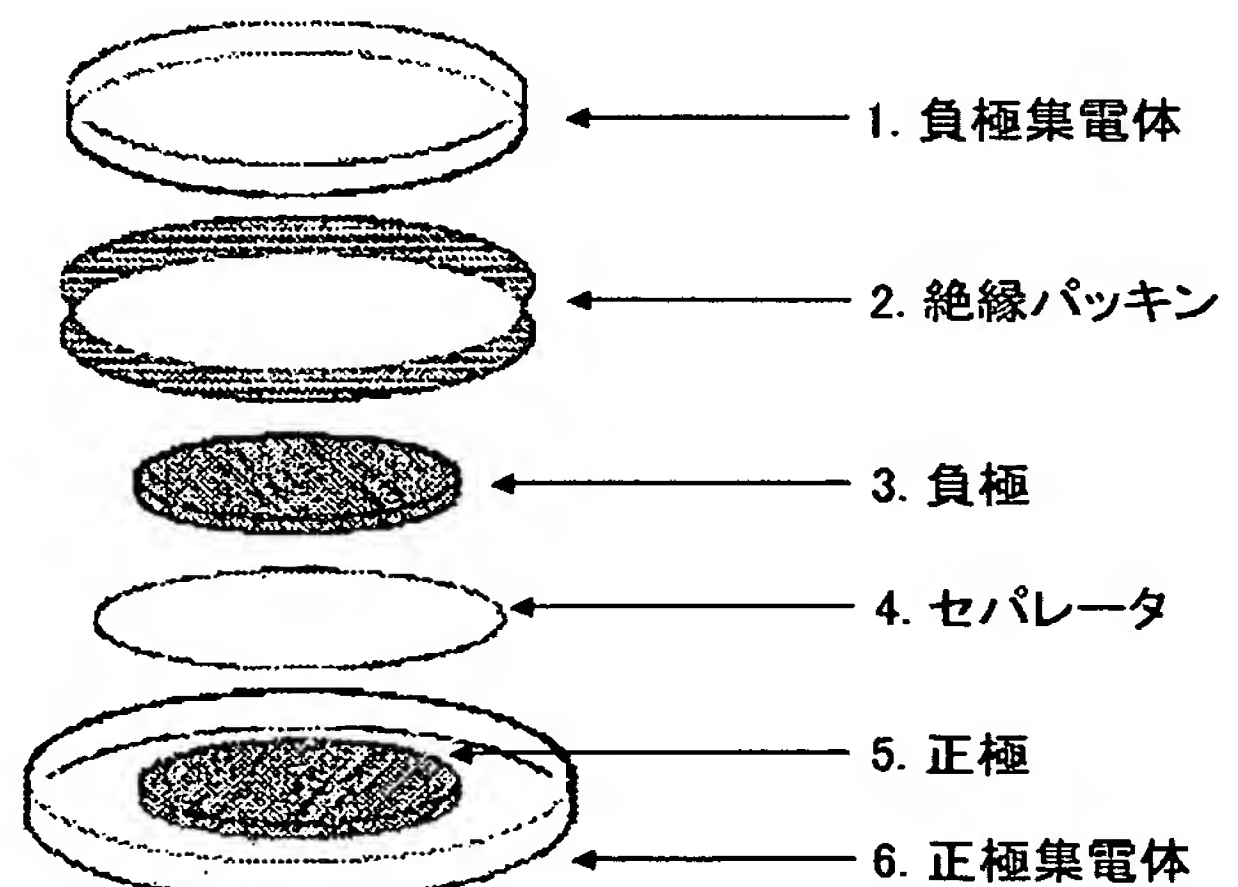
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池および電池用電極

(57) 【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、大容量で軽量かつ安定性に優れた電池を提供する。

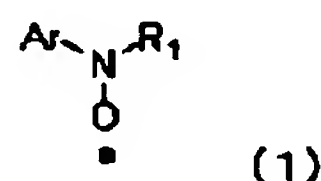
【解決手段】 少なくとも正極、負極および電解質を構成要素とする電池において、当該正極および負極またはいずれか一方の電極の活物質として、ニトロキシラジカル化合物を少なくとも放電反応における電子授受に関わる出発物質または生成物として含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも正極、負極および電解質を構成要素とする電池において、当該正極および負極またはいずれか一方の電極の活物質として、下記一般式 (1) で示されるニトロキシラジカル化合物を電極反応の少なくとも放電反応における出発物質または生成物として含有することを特徴とする電池。

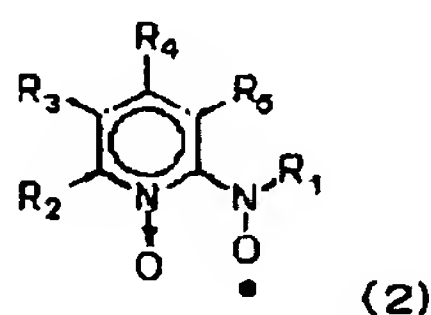
## 【化 1】



〔式中、Ar は一つまたは複数の環内窒素原子のうち少なくとも一つが N-オキシドとして存在する置換または非置換の含窒素芳香族複素環基を示し、置換基 R<sub>1</sub> は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシル基、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のシクロアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアラルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、または置換もしくは非置換のアシル基を示し、これらは、その一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されていてもよい。R<sub>1</sub> は Ar と同一であってもよく、また R<sub>1</sub> と Ar との間で環構造を形成していてもよい。〕

【請求項 2】 前記ニトロキシラジカル化合物が、下記一般式 (2) で示されることを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

## 【化 2】

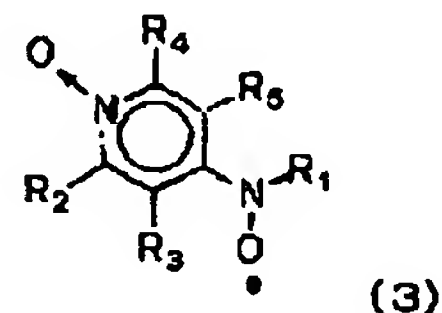


〔式中、置換基 R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシル基、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のシクロアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアラルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、または置換もしくは非置換のアシル基を示し、これらは、その一個以

上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されていてもよく、また置換基同士で環構造を形成していてもよい。〕

【請求項 3】 前記ニトロキシラジカル化合物が、下記一般式 (3) で示されることを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

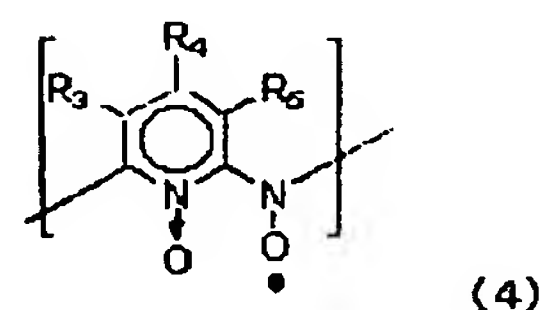
## 【化 3】



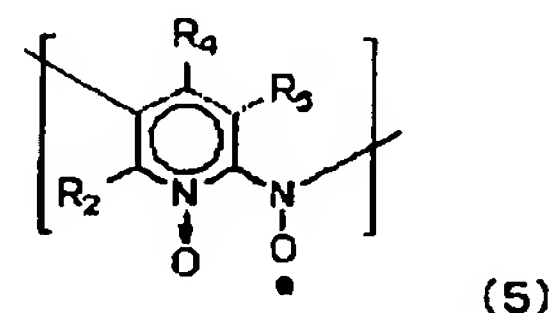
〔式中、置換基 R<sub>1</sub> ~ R<sub>5</sub> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシル基、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のシクロアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアラルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、または置換もしくは非置換のアシル基を示し、これらは、その一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されていてもよく、また置換基同士で環構造を形成していてもよい。〕

【請求項 4】 前記ニトロキシラジカル化合物が、少なくとも下記一般式 (4) ~ (7) のいずれかで表される構造単位を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

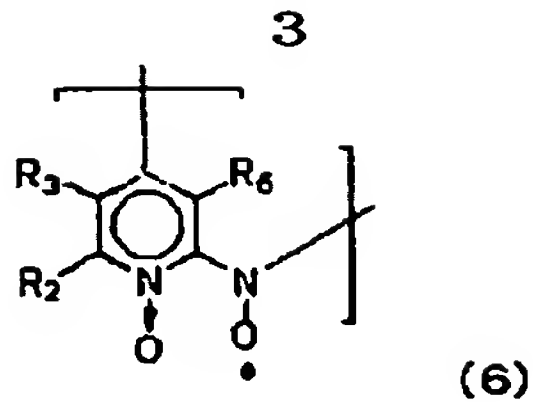
## 【化 4】



## 【化 5】

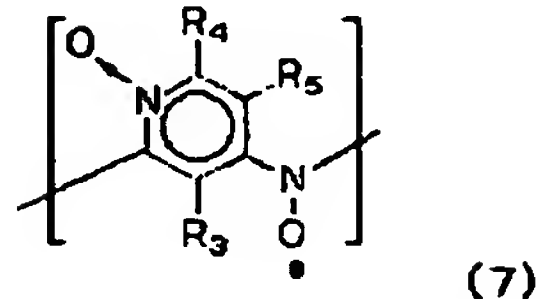


## 【化 6】



(6)

【化 7】



(7)

〔一般式 (4) 中の置換基 R<sub>3</sub>~R<sub>5</sub>、一般式 (5) 中の置換基 R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub>、一般式 (6) 中の置換基 R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>5</sub> 並びに一般式 (7) 中の置換基 R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、各式中において、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシル基、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のシクロアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアラルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、または置換もしくは非置換のアシル基を示し、これらは、その一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されていてもよく、また置換基同士で環構造を形成していてもよい。〕

【請求項 5】 前記ニトロキシラジカル化合物が、電極反応の少なくとも放電反応における出発物質または生成物として正極に含有されていることを特徴とする請求項 1~4 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 6】 前記ニトロキシラジカル化合物が充放電反応における出発物質または生成物として正極および負極またはいずれか一方の電極に含有されている二次電池であることを特徴とする請求項 1~4 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 7】 前記二次電池がリチウム二次電池であることを特徴とする請求項 6 に記載の電池。

【請求項 8】 請求項 1 に記載の一般式 (1)、請求項 2 に記載の一般式 (2)、請求項 3 に記載の一般式

(3)、請求項 4 に記載の一般式 (4)~(7) のいずれかで表されるニトロキシラジカル化合物を電極反応の少なくとも放電反応における出発物質または生成物として含有することを特徴とする電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、少なくとも正極、

負極および電解質を構成要素とする電池および電池用電極に関する。より詳細には、正極および負極またはいずれか一方の電極の活物質として、ニトロキシラジカル化合物を含有し、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池、及びこのような電池の形成に好適な電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 電池は、正極および負極で起きる酸化還元反応を利用して化学エネルギーを電気エネルギーへと変換して取り出したり、または電気エネルギーを化学エネルギーへと変換して貯蔵するものであり、各種の装置において電源として利用されている。

【0003】 近年、携帯電子機器の急速な普及に伴い、軽量かつ大容量の電池に対する要求が高まっている。そして、この要求に応えるために、単位電荷当たりの質量が小さいアルカリ金属イオンを用いた電池が開発されている。これらの中でも、特にリチウムイオンを用いる電池が、安定性に優れた大容量電池として種々の携帯機器に利用されている。このようなリチウムイオン電池は、正極および負極の活物質として、リチウム含有重金属酸化物および炭素電極をそれぞれ用いており、これらの活物質に対するリチウムイオンの挿入反応および脱離反応を利用して充放電を行っている。

【0004】 しかしながら、このようなリチウムイオン電池は、特に正極の活物質として比重の高い重金属化合物を利用しているため、単位質量あたりの電池容量が充分ではなく、大容量電池として機能することができないという問題があった。

【0005】 そこで、より軽量の電極材料を用いて大容量電池を開発しようとする試みが検討されてきた。例えば、米国特許第 4,833,048 号公報および日本国特許第 2,715,778 号公報には、ジスルフィド結合を有する有機化合物を正極の活物質として用いることにより、当該ジスルフィド結合の生成および解離に基づく電気化学的な酸化還元反応を利用する電池が開示されている。

【0006】 しかしながら、この電池は、硫黄や炭素等のような低質量の元素からなる有機化合物を電極材料として用いているので、高エネルギー密度の大容量電池を構成するという点においては一定の効果が得られるものの、解離したジスルフィド結合の再結合効率が小さく、充放電の安定性が不十分であるという問題があった。

【0007】 また、有機化合物を活物質として利用する電池として、導電性高分子を電極材料に用いた電池が提案されている。この電池は、導電性高分子に対する電解質イオンのドーピング反応および脱ドーピング反応により充放電を行うものである。なお、ここで述べるドーピング反応とは、導電性高分子の電気化学的な酸化還元反応によって生じる荷電ソリトンやポーラロン等のエキシトンに対イオンによって安定化させる反応と定義され、一方、脱ドーピング反応とは、ドーピング反応の逆反応、すなわち、対イオ



ンによって安定化されたエキシトンを電気化学的に酸化または還元する反応と定義される。

【0008】米国特許第4,442,187号明細書には、このような導電性高分子を正極または負極とする電池が開示されている。この電池は、導電性高分子が炭素や窒素等の低質量の元素から構成されているため、高エネルギー密度の大容量電池として開発が期待された。

【0009】しかしながら、導電性高分子には、一般的に、電気化学的な酸化還元反応により生じるエキシトンが、 $\pi$ 電子共役系の広い範囲に亘って非局在化し、それらが相互作用するという性質があり、発生するエキシトンの濃度にも限界が生じるため、電池の容量が制限されるという問題があった。

【0010】したがって、このような導電性高分子を電極材料とする電池では、電池の軽量化という点では一定の効果が得られるものの、電池の大容量化という点においては、依然として不充分であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】以上述べたように、正極の活物質として高質量の重金属酸化物を用いるリチウムイオン電池では、現状を上回る大容量電池の製造が原理的に困難である。また、高質量の重金属酸化物に代えて低質量の化合物を電極の活物質に用いた電池が種々提案されているが、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池は未だ得られていない。

【0012】そこで本発明の目的は、エネルギー密度が高く、大容量で軽量かつ安定性に優れた電池、及びこのような電池の形成に好適な電極を提供することにある。

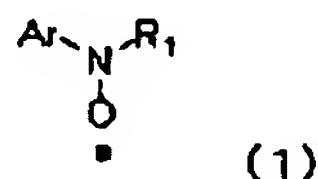
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討した結果、低質量の原子のみから構成されているにもかかわらず、今までに電極の活物質として利用されなかった特定の有機化合物、すなわちニトロキシラジカル化合物が電極の活物質として利用できることを見出した。本発明によれば、このような特定のニトロキシラジカル化合物を、電極の活物質に含有させることにより、エネルギー密度が高く、大容量で軽量かつ安定性に優れた新規な電池を提供することができる。

【0014】すなわち本発明は、少なくとも正極、負極および電解質を構成要素とする電池において、当該正極および負極またはいずれか一方の電極の活物質として、下記一般式(1)で示されるニトロキシラジカル化合物を電極反応の少なくとも放電反応における出発物質または生成物として含有することを特徴とする電池に関する。

【0015】

【化8】

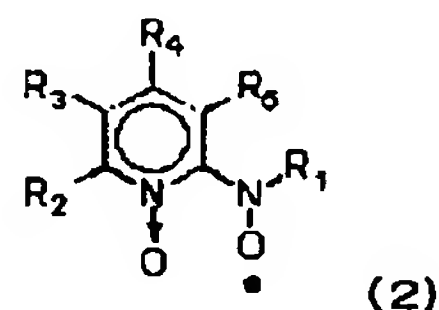


【0016】【式中、Arは一つまたは複数の環内窒素原子のうち少なくとも一つがN-オキシドとして存在する置換または非置換の含窒素芳香族複素環基を示し、置換基R<sub>1</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシル基、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のシクロアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアラルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、または置換もしくは非置換のアシル基を示し、これらは、その一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されていてもよい。R<sub>1</sub>はArと同一であってもよく、またR<sub>1</sub>とArとの間で環構造を形成していてもよい。】

また本発明は、前記ニトロキシラジカル化合物が、下記一般式(2)で示されることを特徴とする上記の電池に関する。

【0017】

【化9】

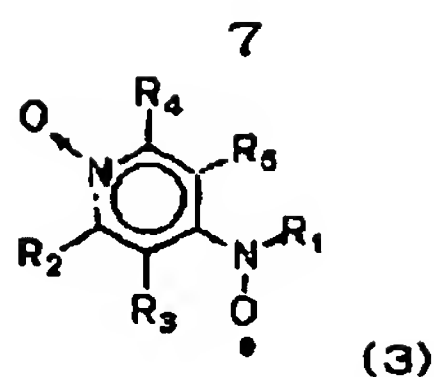


【0018】【式中、置換基R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシル基、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のシクロアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアラルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、または置換もしくは非置換のアシル基を示し、これらは、その一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されていてもよく、また置換基同士で環構造を形成していてもよい。】

また本発明は、前記ニトロキシラジカル化合物が、下記一般式(3)で示されることを特徴とする上記の電池に関する。

【0019】

【化10】

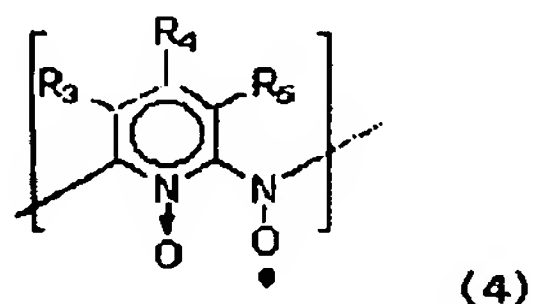


【0020】〔式中、置換基 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシル基、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のシクロアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアラルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、または置換もしくは非置換のアシル基を示し、これらは、その一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されていてもよく、また置換基同士で環構造を形成していてもよい。〕

また本発明は、前記ニトロキシルラジカル化合物が、少なくとも下記一般式(4)～(7)のいずれかで表される構造単位を有する高分子化合物であることを特徴とする上記の電池に関する。

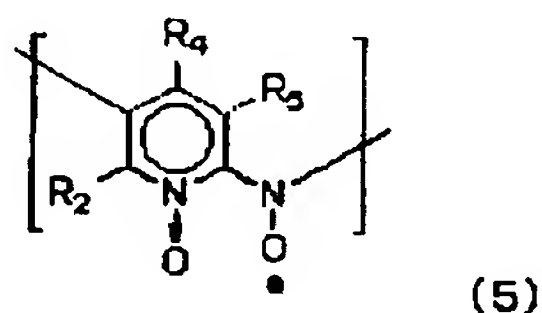
【0021】

【化11】



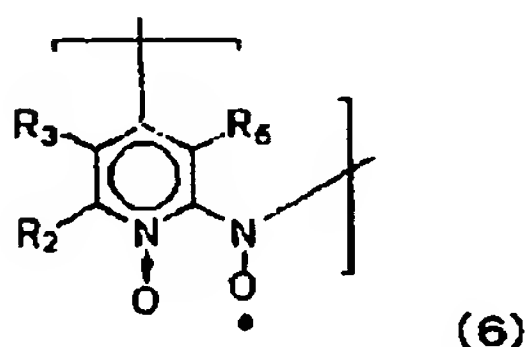
【0022】

【化12】



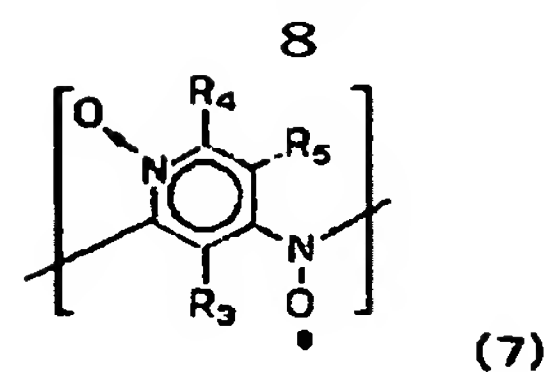
【0023】

【化13】



【0024】

【化14】



【0025】〔一般式(4)中の置換基 $R_3 \sim R_5$ 、一般式(5)中の置換基 $R_2$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ 、一般式(6)中の置換基 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_5$ 並びに一般式(7)中の置換基 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は、各式中において、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、カルボキシル基、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアルケニル基、置換もしくは非置換のシクロアルキル基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、置換もしくは非置換のアラルキル基、置換もしくは非置換のアミノ基、置換もしくは非置換のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリールオキシ基、置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換もしくは非置換のアリールオキシカルボニル基、または置換もしくは非置換のアシル基を示し、これらは、その一個以上の原子が硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、またはホウ素原子で置換されていてもよく、また置換基同士で環構造を形成していてもよい。〕

また本発明は、前記ニトロキシルラジカル化合物が、電極反応の少なくとも放電反応における出発物質または生成物として正極に含有されていることを特徴とする上記のいずれかの電池に関する。

【0026】また本発明は、前記ニトロキシルラジカル化合物が充放電反応における出発物質または生成物として正極および負極またはいずれか一方の電極に含有されている二次電池であることを特徴とする上記のいずれかの電池に関する。

【0027】また本発明は、前記二次電池がリチウム二次電池であることを特徴とする上記の電池に関する。

【0028】また本発明は、前記一般式(1)～(7)のいずれかで表されるニトロキシルラジカル化合物を電極反応の少なくとも放電反応における出発物質または生成物として含有することを特徴とする電池用電極に関する。

40 【0029】

【発明の実施の形態】図1に本発明の電池の一実施形態の構成を示す。図1に示された電池は、正極5と負極集電体1上に配置した負極3とを電解質を含むセパレータ4を介して対向するように重ね合わせ、さらに正極5上に正極集電体6を重ね合わせた構成を有している。負極集電体1と正極集電体6との間には、両者の電氣的接触を防ぐ目的で、プラスチック樹脂等の絶縁性材料からなる絶縁パッキン2が配置される。なお、固体電解質やゲル電解質を用いる場合は、セパレータに代えてこれら電解質を電極間に介在させる形態にすることもでき

る。

【0030】本実施形態では、このような構成において、負極3もしくは正極5または両電極に用いられる活物質として、前記ニトロキシラジカル化合物を含有する。なお、活物質として用いられる前記ニトロキシラジカル化合物は、さらに電解質に含まれていてもよい。

【0031】本発明の電池は、電池容量の点から、正極活物質として前記ニトロキシラジカル化合物を含有する正極を有するリチウム二次電池とすることが好ましい。

【0032】〔1〕活物質

本発明における電極の活物質とは、充電反応および放電反応等の電極反応に直接寄与する物質のことであり、電池システムの中心的役割を果たすものである。

【0033】本発明における活物質は、固体状態であっても、電解質に溶解または分散した状態であってもよい。

【0034】〔1-1〕ニトロキシラジカル化合物

本発明において活物質として用いられるニトロキシラジカル化合物には、上記一般式(1)～(3)で表される低分子化合物や、上記一般式(4)～(7)で表される高分子化合物を挙げることができる。これらのニトロキシラジカル化合物は、その一種単独または二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0035】上記一般式(1)で表されるニトロキシラジカル化合物において、置換基Arは、置換または非置換の含窒素芳香族複素環基であってその一つ又は複数の環内窒素原子のうちの少なくとも一つがN-オキシドとして存在する基である。このような置換基Arとしては、例えば、1-ピラゾリル基、3-ピラゾリル基、4-ピラゾリル基、5-ピラゾリル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、ピラジニル基、2-ピリミジニル基、4-ピリミジニル基、5-ピリミジニル基、3-ピリダジニル基、4-ピリダジニル基、1,3,5-トリアジン-2-イル基、1,2,4-トリアジン-3-イル基、1,2,4-トリアジン-5-イル基、1,2,4-トリアジン-6-イル基、1-インドリジニル基、2-インドリジニル基、3-インドリジニル基、5-インドリジニル基、6-インドリジニル基、7-インドリジニル基、8-インドリジニル基、1H-インダゾール-1-イル基、2-プリニル基、6-プリニル基、7-プリニル基、8-プリニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1,8-ナフチリジン-2-イル基、1,8-ナフチリジン-3-イル基、1,8-

ナフチリジン-4-イル基、2-キナゾリニル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基等の環内窒素原子の少なくとも一つがN-オキシドとして存在する基、及びこれらの誘導体が挙げられる。

【0036】上記一般式(1)～(7)で表されるニトロキシラジカル化合物において、置換基R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>のハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、一種単独または二種以上を組み合わせ有することができる。

10 【0037】また置換または非置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、1,3-ジヒドロキシイソプロピル基、2,3-ジヒドロキシ-t-ブチル基、1,2,3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1,2-ジクロロエチル基、1,3-ジクロロイソプロピル基、2,3-ジクロロ-t-ブチル基、1,2,3-トリクロロプロピル基、プロモメチル基、1-プロモエチル基、2-プロモエチル基、2-プロモイソブチル基、1,2-ジプロモエチル基、1,3-ジプロモイソプロピル基、2,3-ジプロモ-t-ブチル基、1,2,3-トリプロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1,2-ジヨードエチル基、1,3-ジヨードイソプロピル基、2,3-ジヨード-t-ブチル基、1,2,3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1,2-ジアミノエチル基、1,3-ジアミノイソプロピル基、2,3-ジアミノ-t-ブチル基、1,2,3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1,2-ジシアノエチル基、1,3-ジシアノイソプロピル基、2,3-ジシアノ-t-ブチル基、1,2,3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1,2-ジニトロエチル基、1,3-ジニトロイソプロピル基、2,3-ジニトロ-t-ブチル基、1,2,3-トリニトロプロピル基等が挙げられ、一種単独または二種以上を組み合わせ有することができる。

50 【0038】また置換または非置換のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタンジエニル基、1-メチルビニル基、スチリル基、2,2-ジフェニルビニル基、1,2-ジフェニルビニル基、1-



メチルアリル基、1, 1-ジメチルアリル基、2-メチルアリル基、1-フェニルアリル基、2-フェニルアリル基、3-フェニルアリル基、3, 3-ジフェニルアリル基、1, 2-ジメチルアリル基、1-フェニル-1-ブテニル基、3-フェニル-1-ブテニル基等が挙げられ、一種単独または二種以上を組み合わせることで有することができる。

【0039】また置換または非置換のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基等が挙げられ、一種単独または二種以上を組み合わせることで有することができる。

【0040】また置換または非置換の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-フルオレニル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-ト-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-ト-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせることで有することができる。

【0041】また置換または非置換の芳香族複素環基としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル

基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、



2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-t-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-t-ブチル-1-インドリル基、4-t-ブチル-1-インドリル基、2-t-ブチル-3-インドリル基、4-t-ブチル-3-インドリル基、及びこれらの誘導体等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせる有することができる。

【0042】また置換または非置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-t-ブチル基、 $\alpha$ -ナフチルメチル基、1- $\alpha$ -ナフチルエチル基、2- $\alpha$ -ナフチルエチル基、1- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\alpha$ -ナフチルイソプロピル基、 $\beta$ -ナフチルメチル基、1- $\beta$ -ナフチルエチル基、2- $\beta$ -ナフチルエチル基、1- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、2- $\beta$ -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、p-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、o-メチルベンジル基、p-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、o-クロロベンジル基、p-ブロモベンジル基、m-ブロモベンジル基、o-ブロモベンジル基、p-ヨードベンジル基、m-ヨードベンジル基、o-ヨードベンジル基、p-ヒドロキシベンジル基、m-ヒドロキシベンジル基、o-ヒドロキシベンジル基、p-アミノベンジル基、m-アミノベンジル基、o-アミノベンジル基、p-ニトロベンジル基、m-ニトロベンジル基、o-ニトロベンジル基、p-シアノベンジル基、m-シアノベンジル基、o-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル

基等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせる有することができる。

【0043】また置換または非置換のアミノ基は、 $-N X^1 X^2$ で表される基であり、置換基 $X^1$ および $X^2$ は、それぞれ独立に、例えば、水素原子、上述の置換または非置換のアラルキル基、置換または非置換のアルケニル基、置換または非置換のシクロアラルキル基、置換または非置換の芳香族炭化水素基、置換または非置換の芳香族複素環基、置換または非置換のアラルキル基等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせる有することができる。

【0044】また置換または非置換のアルコキシ基および置換または非置換のアルコシカルボニル基は、それぞれ $-O X^3$ および $-C(=O) X^4$ で表される基であり、置換基 $X^3$ および $X^4$ としてはそれぞれ、例えば、上述の置換または非置換のアラルキル基、置換または非置換のシクロアラルキル基、置換または非置換のアラルキル基等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせる有することができる。

【0045】また置換または非置換のアリールオキシ基および置換または非置換のアリールオシカルボニル基は、それぞれ $-O X^5$ および $-C(=O) X^6$ で表される基であり、置換基 $X^5$ および $X^6$ としてはそれぞれ、例えば、上述の置換または非置換の芳香族炭化水素基、置換または非置換の芳香族複素環基等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせる有することができる。

【0046】また置換または非置換のアシル基は、 $-C(=O) X^7$ で表される基であり、置換基 $X^7$ としては、例えば、水素原子、上述の置換または非置換のアラルキル基、置換または非置換のアルケニル基、置換または非置換のシクロアラルキル基、置換または非置換の芳香族炭化水素基、置換または非置換の芳香族複素環基、置換または非置換のアラルキル基等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせる有することができる。

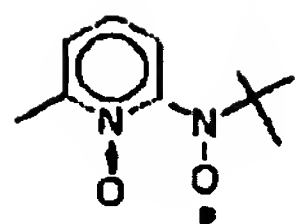
【0047】本発明における前記ニトロキシラジカル化合物は、既知の合成法（例えば、H. Goto, K. Iino, K. Akagi, H. Shirakawa シンセティックメタルズ (Synthetic Metals)、85巻、1683頁、1997年など）により製造することができる。例えば下記式(16)で表される化合物ならば、ポリアミノピリジンを経クロロメタン中、メタクロロ過安息香酸で処理することによって得ることができる。

【0048】本発明に用いられるニトロキシラジカル化合物の具体例として、以下の式(8)～(19)で表される化合物が挙げられる。

【0049】

【化15】

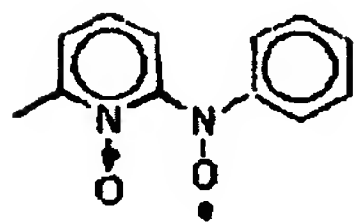
15



(8)

【0050】

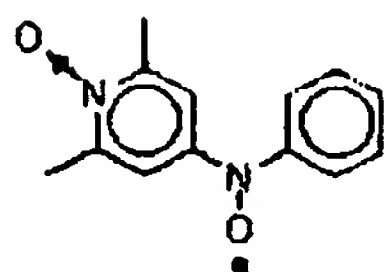
【化16】



(9)

【0051】

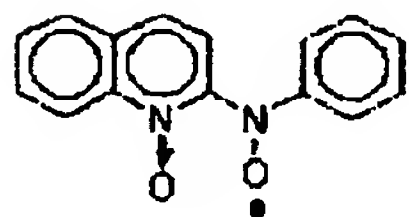
【化17】



(10)

【0052】

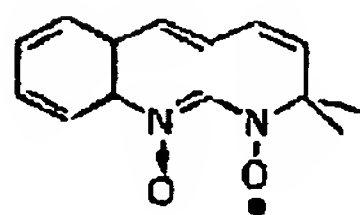
【化18】



(11)

【0053】

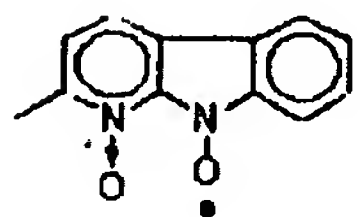
【化19】



(12)

【0054】

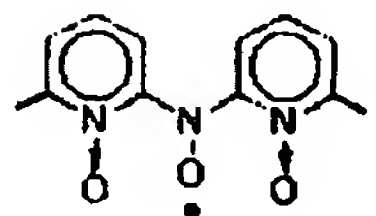
【化20】



(13)

【0055】

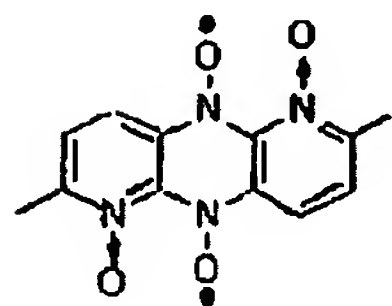
【化21】



(14)

【0056】

【化22】

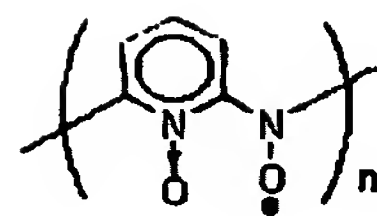


(15)

【0057】

16

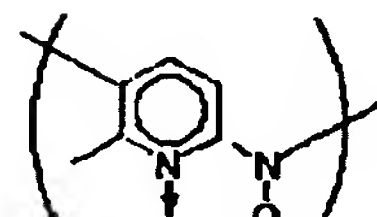
【化23】



(16)

【0058】

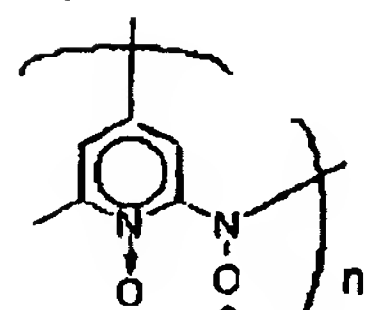
【化24】



(17)

【0059】

【化25】

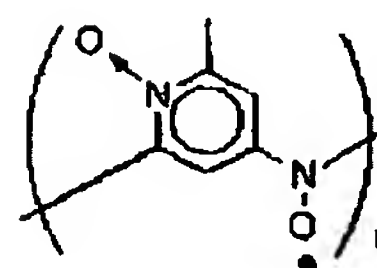


(18)

20

【0060】

【化26】



(19)

【0061】 [1-2] その他の活物質材料

本発明の電池は、上述のとおり、前記ニトロキシルラジカル化合物を正極および負極あるいはいずれか一方の電極の活物質として含有するが、前記ニトロキシルラジカル化合物は金属酸化物系の活物質に比べて、質量が小さく、エネルギー密度に優れているという特徴があるので、特に正極の活物質として用いることが好ましい。

【0062】前記ニトロキシルラジカル化合物を、正極および負極のどちらか一方の電極の活物質として用いる場合、他の電極の活物質としては、以下に挙げる従来公知の材料を用いることができる。

【0063】負極の活物質としてニトロキシルラジカル化合物を用いる場合には、正極の活物質として、金属酸化物粒子、ジスルフィド化合物、導電性高分子等を用いることができる。金属酸化物としては、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 2$ ) 等のマンガン酸リチウムもしくはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < x < 2$ ) 等が挙げられ、ジスルフィド化合物としては、ジチオグリコール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、S-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール等が挙げられ、導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール

等が挙げられる。これらの正極活物質は一種単独または二種以上を組み合わせて使用することもできる。さらに、このような従来公知の活物質と前記ニトロキシラジカル化合物とを混合して複合活物質として用いてもよい。

【0064】一方、正極活物質として前記ニトロキシラジカル化合物を用いる場合は、負極の活物質として、グラファイト、非晶質カーボン、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、導電性高分子等が挙げられ、これらの一種単独または二種以上を組み合わせて用いることができる。なお、負極活物質の形状は特に限定されるものではなく、例えば、リチウム金属やリチウム合金では薄膜状のもの以外に、バルク状のもの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のもの等を使用することができる。さらに、このような従来公知の活物質と前記ニトロキシラジカル化合物とを混合して複合活物質として用いてもよい。

【0065】〔2〕導電補助材およびイオン伝導補助材  
本発明では、前記ニトロキシラジカル化合物を含む電極を形成する際に、インピーダンスを低下させる目的で、導電補助材やイオン伝導補助材を混合させてもよい。導電補助材としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子が挙げられる。また、イオン伝導補助材としては、ゲル電解質、固体電解質が挙げられる。

【0066】〔3〕結着剤

本発明では、電極の各構成材料間の結びつきを強めるために、電極材料に結着剤を混合してもよい。このような結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等の樹脂バインダーが挙げられる。

【0067】〔4〕触媒

本発明では、電極反応をより円滑に行うために酸化還元反応を促進させる触媒を電極材料に混合してもよい。このような触媒としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子、ピリジン誘導体、ピロリドン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、アクリジン誘導体等の塩基性化合物、ならびに金属イオン錯体等が挙げられる。

【0068】〔5〕集電体およびセパレータ

本発明では、負極集電体 1 および正極集電体 6 として、ニッケル、アルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、ステンレス等の金属箔や金属平板、メッシュ状電極、炭素電極等を用いることができる。また、このよう

な集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電体とを化学結合させてもよい。また、負極集電体 1 と正極集電体 6 との電氣的接触を防ぐ目的で、両者の間にプラスチック樹脂等からなる絶縁パッキン 2 を配置してもよい。

【0069】正極 5 と負極 3 との接触を防ぐために用いられるセパレータとしては、多孔質フィルムや不織布を用いることができる。

【0070】〔6〕電解質

10 本発明において電解質は、電極間の荷電担体輸送を担うものであり、一般的に室温で  $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$  のイオン伝導性を有していることが望ましい。本発明における電解質は、例えば、電解質塩を溶媒に溶解した電解液を利用することができる。

【0071】このような電解質塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$  等の従来公知の材料を用いることができる。

20 【0072】電解質塩の溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。なお、本発明では、これらの溶媒を一種単独または二種以上の混合溶剤として用いることもできる。

30 【0073】また、本発明では、高分子電解質を用いることもできる。高分子化合物に電解液を含ませたゲル状の状態で使用してもよく、また、高分子化合物自体を固体電界質としてそのまま用いてもよい。

40 【0074】このような高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーモノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系高分子化合物；アクリロニトリルーメチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリルーエチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリルーメチルアクリレート共重合体、アクリロニトリルーエチルアクリレート共重合体、アクリロニトリルーメタクリル酸共重合体、アクリロニトリルーアクリル酸共重合体、アクリロニトリルービニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系高分子化合物；ポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体、ならびにこれらのアクリレートエステルおよびメタクリレートエステ



ル等が挙げられ、一種単独または二種以上を組み合わせ  
て用いることができる。

【0075】また、本発明では、無機固体電解質を用い  
ることもできる。無機固体電解質としては、 $\text{CaF}_2$ 、  
 $\text{AgI}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\beta$ アルミナ、ガラス素材等が挙げられ  
る。

#### 【0076】〔7〕電池の形状

本発明の電池の形状および外観については特に限定され  
るものではなく、従来公知のものを採用することができる。  
すなわち、このような電池形状としては、例えば、  
電極積層体または巻回体を、金属ケース、樹脂ケース、  
もしくはアルミニウム箔などの金属箔と合成樹脂フィル  
ムとからなるラミネートフィルム等によって封止したも  
のが挙げられる。また、電池の外観としては、円筒型、  
角型、コイン型、シート型等が挙げられる。

#### 【0077】〔8〕電極の積層方法

本発明では、正極および負極の積層方法についても特に  
限定されるものではなく、任意の積層方法を採用するこ  
とができる。

【0078】また積層形態としては、多層積層体、集電  
体の両面に積層したものを組み合わせた形態、さらにこ  
れらを巻回した形態とすることができる。

#### 【0079】〔9〕電極および電池の製造方法

本発明では、電極および電池の製造方法について特に限  
定されず、従来公知の方法を採用することができる。

【0080】電極の製造方法としては、例えば、電極の  
構成要素に溶剤を加えスラリー状にして電極集電体に塗  
布する方法、電極の構成要素にバインダ樹脂を加えて圧  
力をかけて固める方法、電極の構成要素に熱をかけて焼  
き固める方法などが挙げられる。

【0081】電池の製造方法としては、作製した電極を  
セパレータを介して対極と積層し、あるいはさらにこれ  
を巻回し、得られたものを外装体で包み、電解液を注入  
して封止する方法等が挙げられる。

【0082】なお、本発明の電池の製造において、前記  
ニトロキシラジカル化合物自体をそのまま用いてもよい  
し、電極反応によってニトロキシラジカル化合物へ  
変換される化合物（前駆体化合物）を用いてもよい。

【0083】本発明の電池および電極において、前記ニ  
トロキシラジカル化合物は、電極反応（放電反応または  
充電反応）における出発物質または生成物として含有  
される。ここで、前記ニトロキシラジカル化合物が電  
極反応における生成物として含有されるとは、電極反応  
前において前記ニトロキシラジカル化合物の前駆体化  
合物が存在し、電極反応によって前駆体化合物からニ  
トロキシラジカル化合物が生成することを意味する。前  
記ニトロキシラジカル化合物は、一次電池および一次  
電池用電極においては、放電反応における電子授受に関  
わる出発物質または生成物として含有され、二次電池お  
よび二次電池用電極においては、充放電反応における電

子授受に関わる出発物質または生成物として含有され  
る。

#### 【0084】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明す  
るが、本発明は、これらの実施例により制限されるもの  
ではない。

【0085】（実施例1）式（9）で示されるニトロキ  
シルラジカル化合物 25mg と、グラファイト粉末 20  
0mg、ポリテトラフルオロエチレン樹脂バインダ 25  
10 mg を測り採り、メノウ乳鉢で混合した。10分ほど乾  
式混合して得られた混合体を、圧力を掛けてローラー延  
伸して、厚さ 215  $\mu\text{m}$  の薄型電極板を得た。この薄型  
電極板を、真空中 80℃で一晩乾燥した後、直径 12mm  
の円形に打ち抜いて成形し電池用電極を得た。

【0086】次に、得られた電極を電解液に浸して、電  
極中の空隙に電解液を染み込ませた。電解液としては、  
1mol/l の  $\text{LiPF}_6$  電解質塩を含むエチレンカー  
ボネート/ジエチルカーボネート混合溶液（混合比 3：  
7（体積比））を用いた。電解液を含浸させた電極は、  
20 正極集電体上に配置し、その上に同じく電解液を含浸さ  
せた多孔質フィルムセパレータを積層した。さらに負極  
となるリチウム金属板を積層し、絶縁パッキンが設けら  
れた負極集電体を重ね合わせた。得られた積層体に、か  
しめ機により圧力を加え、密閉型のコイン型電池を得  
た。

【0087】以上のように作製した電池に対して、式  
（9）で示されるニトロキシラジカル化合物含む電極  
層を形成したアルミニウム箔を正極、リチウムを張り合  
わせた銅箔を負極として、0.1mA の定電流で放電を行  
った。その結果、2.5V 付近に電圧平坦部が認められ、  
30 電池として動作していることが確認された。

【0088】さらに、ここで得られた電池を、繰り返し  
充放電した場合における電圧の変化を測定したところ、  
10 サイクルにわたり繰り返し充放電を行った場合でも、  
2.5V 付近に電圧平坦部が認められ、この電池は  
二次電池としても動作していることが確認された。

【0089】（比較例1）実施例1において用いた式  
（9）で示されるニトロキシラジカル化合物の代わり  
にグラファイト粉末 25mg を用いた以外は、実施例1  
と同様の方法で、電極を作製し、実施例1と同様の電解  
質、セパレータ、正極集電体、負極集電体を用いて電池  
を作製した。

【0090】以上のように作製した電池に対して、実施  
例1と同様にして放電を行った。その結果、電圧は急速  
に低下し、電池として動作することが確認されなかつ  
た。

【0091】また、この電池に対して、0.1mA の定  
電流を流して充電を試みたところ、電圧は瞬間的に上昇  
して 4.5V を超えたが、これをさらに放電したとこ  
50 ろ、電圧曲線に平坦部は認められず、この電池は二次電

池として動作しないことが確認された。

【0092】（実施例2）実施例1において用いた式（9）で示されるニトロキシラジカル化合物の代わりに、式（10）で表されるニトロキシラジカル化合物を用いる以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製した。

【0093】得られた電池に対して、実施例1と同様にして放電を行った。その結果、2.4V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。

【0094】さらに、実施例1と同様の方法で充放電に伴う電圧の変化を測定したところ、10サイクルにわたり繰り返し充放電が可能であり、この電池が二次電池として動作していることが確認された。

【0095】（実施例3～6）実施例1において用いた式（9）で示されるニトロキシラジカル化合物の代わりに、実施例3では式（11）、実施例4では式（14）、実施例5では式（16）、実施例6では式（19）でそれぞれ表されるニトロキシラジカル化合物を用いた以外は、実施例1と同様の方法で電池を作製した。

【0096】得られた電池に対して、実施例1と同様にして放電を行った。その結果、いずれの実施例の電池においても電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。

【0097】さらに、実施例1と同様の方法で充放電に

伴う電圧の変化を測定したところ、いずれの実施例の電池においても、10サイクルにわたり繰り返し充放電が可能であり、これらの電池が二次電池としても動作することが確認された。

【0098】

【発明の効果】本発明によれば、少なくとも正極、負極および電解質を構成要素とする電池において、当該正極および負極またはいずれか一方の電極の活物質として、前記ニトロキシラジカル化合物を含有することにより、エネルギー密度が高く、大容量かつ安定性に優れた電池を得ることができる。

【0099】また、低質量の元素のみから構成される前記ニトロキシラジカル化合物を電極の活物質として用いるため、高質量の重金属化合物を活物質として用いた従来の電池よりも、軽量かつ安全性に優れた電池を得ることができる。

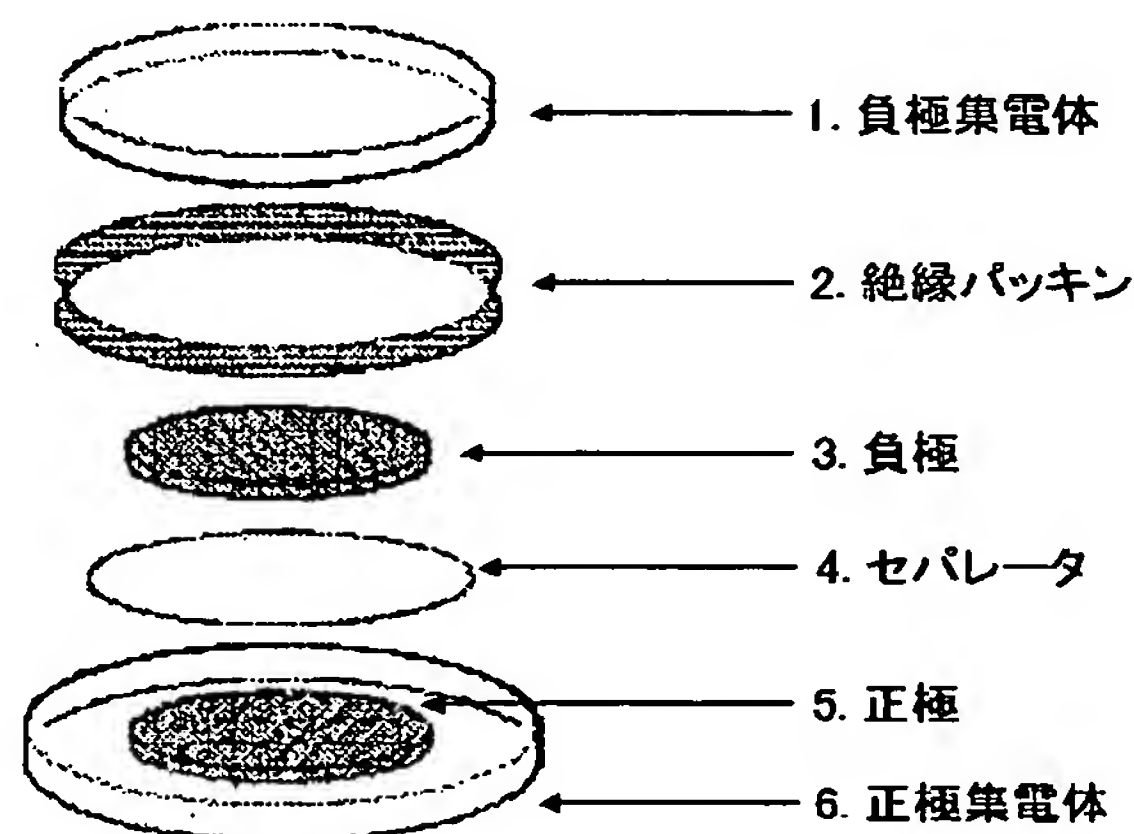
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の構成の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 負極集電体
- 2 絶縁パッキン
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 正極
- 6 正極集電体

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岩佐 繁之  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 坂内 裕  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 中原 謙太郎  
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株  
式会社内

F ターム (参考) 4H006 AA03 AB78  
5H029 AJ03 AK15 AK16 AL15 AL16  
HJ02  
5H050 AA08 BA17 CA22 CA25 CB22  
CB25 HA02